

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-295808

(43)Date of publication of application : 18.11.1997

(51)Int.Cl.

C01B 33/18

C08K 3/36

C08L101/00

(21)Application number : 08-134154

(71)Applicant : MIZUSAWA IND CHEM LTD

(22)Date of filing : 02.05.1996

(72)Inventor : TAKAHASHI NORIYUKI

WASHIO YUJI

KAMEYAMA TOGO

## (54) AMORPHOUS SILICA PARTICLE HAVING CLEAVABILITY AND ITS PRODUCTION

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain amorphous silica particles composed of a cleaving laminate particles of amorphous silica thin layer, having extremely large specific cleavability and useful as a pigment, filler, etc.

SOLUTION: The amorphous silica particles have  $\geq 2$  cleavability C defined by the formula  $C = (d1)/(d2)$  [(d1) is a thickness of laminate particles; (d2) is a thickness of amorphous silica thin layer constituting laminate particles]. The particles are preferably amorphous particles having  $\geq 85\%$  Hunter whiteness degree and pearl-like gloss, further having 50-150mL/100g oil absorbing amount, 200-600m<sup>2</sup>/g BET specific surface area and 0.2-0.3g/cm<sup>3</sup> bulk density. The silica particles are obtained by subjecting vermiculite to volume-expanding treatment and treating the resultant material subjected to volumeexpanding treatment with an acid until the content of the metal component becomes  $\leq 5\text{wt.}\%$ .

## \* NOTICES \*

JP0 and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.\*\*\* shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

## CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1]Cleavability layered product particles of an amorphous silica thin layer are comprised, and it is a formula (1).

$$C = \frac{d_1}{d_2} \dots (1)$$

a cleavability amorphous silica particle, wherein cleavability (C) whose  $d_1$  is the thickness of said layered product particle among a formula, whose  $d_2$  is the thickness of an amorphous silica thin layer which constitutes this layered product particle and which is come out of and defined is two or more.

[Claim 2]The cleavability amorphous silica particle according to claim 1 being indeterminate form particles which have not less than 85% of a brightness by Hunter and pearl-like gloss.

[Claim 3]The cleavability amorphous silica particle comprising according to claim 1 or 2.

Oil absorption of 50 thru/or 150 mL(s)/100 g.

A BET specific surface area of 200 thru/or 800-m<sup>2</sup>/g.

Bulk density of 0.2 thru/or 0.3 g/cm<sup>3</sup>.

[Claim 4]The cleavability amorphous silica particle according to any one of claims 1 to 3, wherein thickness of an amorphous silica thin layer is 0.001 thru/or 2 micrometers and an aspect ratio defined by a plane direction size / thickness direction size is 25 or more.

[Claim 5]A process of a cleavability amorphous silica particle carrying out acid treatment of the \*\*\*\* treatment object obtained by carrying out \*\*\*\* processing of the vermiculite until content of a metallic component will be 5 or less % of the weight.

[Claim 6]The process according to claim 5 whose vermiculite is 3 octahedron type vermiculite.

[Claim 7]The process according to claim 5 or 6 which performs \*\*\*\* processing of a vermiculite by adding hydrogen peroxide and acid to a vermiculite.

[Claim 8]The process according to claim 5 or 6 which performs \*\*\*\* processing of a vermiculite by heating a vermiculite in temperature of 600 thru/or 1000 \*\*.

[Claim 9]The process according to any one of claims 5 to 8 which performs \*\*\*\* processing of a vermiculite so that it may be 10 thru/or 30 times the original volume of a vermiculite.

[Translation done.]

## \* NOTICES \*

JP0 and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

## DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001] [Industrial Application] This invention relates to a cleavability amorphous silica particle and its process, has the very bigger cleavability in details, and relates to a cleavability amorphous silica particle useful as paints, a bulking agent, etc., and its process.

[0002] [Description of the Prior Art] In various kinds of fields, such as a paint, a resin-molding article, paper, and cosmetics, amorphous silica is widely used as a bulking agent. It is divided roughly into wet process amorphous silica and dry method amorphous silica by the process by amorphous silica, and as for the former wet process amorphous silica, generally, it has many things of protean particle shape.

[0003] Manufacturing the fixed form particle of amorphous silica is also already known, the general manufacturing method of this fixed form particle compounds the crystalline silicate particles of a fixed form, and it comprises carrying out acid treatment of this crystalline silicate particle, without making that form destroy.

[0004] In JP.55-95414.A, the formless hydrous silica which has mica shape is indicated. In JP.61-29887.B, the above-mentioned formless hydrous silica is SiO<sub>2</sub>. Being obtained when content contacts not less than 58% of crystalline calcium silicate alkali hydrate to mineral acid is indicated.

[0005] [Problem(s) to be Solved by the Invention] Although much amorphous silica generally called stratified silicic acid is known, they are obtained by carrying out acid treatment of the argillite and the silica tetrahedral layer in argillite naturally contains them in this amorphous silica. There is what [ no ] shows the action which silica tetrahedral layers had joined together firmly and became independent as a layer.

[0006] If the stratified silica contained in amorphous silica can show cleavability and can make it distributed in a thin form in a resin medium or a covering medium, also when saving the addition of amorphous silica, it is expected also in respect of covering power, adhesion, a protective effect, barrier property, etc. that a remarkable advantage will be done so.

[0007] Therefore, the purpose of this invention has very big cleavability, and is to provide a cleavability amorphous silica particle useful as paints, a bulking agent, etc., and its process. Other purposes of this invention can be distributed in a thin form in a resin medium or a covering medium, are excellent in covering power, adhesion, a protective effect, barrier property, etc., and are to provide the cleavability amorphous silica particle which can acquire the packing effect it should moreover be satisfied with a small addition thru/or the amount used of a packing effect, and its process.

[0008] [Means for Solving the Problem] According to this invention, cleavability layered product particles of an amorphous silica thin layer are comprised, and it is a formula (1).

$$C = \frac{d_1}{d_2} \dots (1)$$

a cleavability amorphous silica particle, wherein cleavability (C) whose  $d_1$  is the thickness of said layered product particle among a formula, whose  $d_2$  is the thickness of an amorphous silica thin layer which constitutes this layered product particle and which is come out of and defined is two or more is provided.

[0009] According to this invention, \*\*\* processing of the vermiculite is carried out and a process of a cleavability amorphous silica particle carrying out acid treatment of the obtained \*\*\* treatment object until content of a metallic component will be 5 or less % of the weight is provided again.

[0010] [Embodiment of the Invention] When this invention persons did acid treatment of the \*\*\* treatment object obtained by carrying out \*\*\* processing of the vermiculite until the content of the metallic component became 5 or less % of the weight, they found out that the very large amorphous silica particle of cleavability was obtained.

[0011] The amorphous silica particle of this invention comprises the cleavability layered product particles of the amorphous silica thin layer. Drawing 1 is an optical microscope photograph which shows the particulate structure perpendicularly seen to the field of an example of the amorphous silica particle of this invention, and drawing 2 is an electron microscope photograph of the section of this particle.

[0012] According to these photographs, in the amorphous silica particle of this invention, many amorphous silica thin layers are laminated, where a small gap is set, and it turns out that it has extended in the plane direction and this has given the cleavability of an amorphous silica thin layer.

[0013] Said formula (1) can estimate the cleavability (C) in the cleavability amorphous silica particle of this invention. Measurement of this cleavability takes the scanning electron microscope photograph of the section of an amorphous silica particle, measures the thickness of an amorphous silica thin layer and a layered product from this photograph, and calculates  $d_2$  and  $d_1$ . Evaluation of cleavability (C) is good to carry out about ten samples extracted at random, and to calculate the average value in order to avoid dispersion.

[0014] Thus, especially the cleavability (C) searched for is [ two or more ] as large as five or more, and, as for the amorphous silica particle of this invention, it is shown that it can distribute and can moreover be extremely distributed over a large area in layers in a resin medium or the medium for covering.

[0015] The cleavability amorphous silica particle of a primary particle is flat — though it is stratified, in the state of an aggregated particle (layered product particles), it is an infinite form. Although the grain size of an aggregated particle is changed sharply and cannot generally be specified according to the grade of grinding, it is advantageous that the size of a plane direction is generally especially 0.1 thru/or about 1 mm 0.01 thru/or 10 mm in respect of handling. Although the size of a thickness direction is also different according to the grade of a crack, it is especially 0.04 thru/or about 0.3 mm 0.0001 thru/or 5 mm.

[0016] The thickness of the amorphous silica thin layer in this layered product particle is dramatically thin, and, generally 0.001 thru/or 2 micrometers are in the range of 0.01 thru/or 1 micrometer especially. The aspect ratio defined by the plane direction size / thickness direction size in an amorphous silica thin layer. 25 or more, and especially 50 thru/or 500, and an unusually large value are shown.

[0017] Although the brightness by Hunter of the cleavability amorphous silica particle of this invention is different also with the raw material to be used, it not only excels in the whiteness degree, but generally, not less than 85%, it is especially not less than 90%, and the passage clear also from the photograph of drawing 1 has pearl-like gloss. It seems that this pearl-like gloss is

based on the multiple echo of the laminated amorphous silica thin layer.

[0018] This cleavability amorphous silica particle has the oil absorption of 50 thru/or 150 mL (s)/100 g, and a BET specific surface area of 200 thru/or 600-m<sup>2</sup>/g. Generally bulk density is in the range of 0.2 thru/or 0.3 g/cm<sup>3</sup>. Combination of Si-O-Si of amorphous silica is hardly cut in a plane direction, and the reason which has these values in a comparatively small value is accepted that that plane direction structure is maintained has a cause. The character in which bulk density is comparatively large shows that it is not only advantageous to transportation or storage, but combination to resin or covering material is also easy, and it excellent in workability.

[0019] Vermiculite (vermiculite) is phyllosilicate just like a mica group mineral, and is also called the vermiculite. If rapid heating of this mineral is carried out beyond a certain temperature, the origin of a name will be remarkably prolonged in the direction (C shaft orientations) vertical to the field of indices of crystal plane (001).

[0020] It is important to carry out acid treatment of the \*\*\*\* treatment object obtained by carrying out \*\*\*\* processing of the vermiculite first in this invention until the content of a metallic component will be 5 or less % of the weight in order to obtain the large amorphous silica particle of cleavability.

[0021] Although there are two kinds, 3 octahedron type and a 2 octahedron type, and any raw material can be used as a vermiculite, in respect of cleavability, 3 octahedron type vermiculite is preferred.

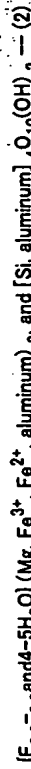
[0022] A publicly known means, for example, a chemical \*\*\*\* means, or a thermal \*\*\*\* means can perform \*\*\*\* processing of a vermiculite in itself. It is preferred to carry out by adding hydrogen peroxide and acid to a vermiculite. \*\*\*\* processing of a vermiculite can also be performed by heating a vermiculite in temperature of 600 thru/or 1000 \*\*.

[0023] It is good to perform \*\*\*\* processing of a vermiculite 5 thru/or 50 times, so that it may become especially 10 thru/or 20 times of the original volume of a vermiculite.

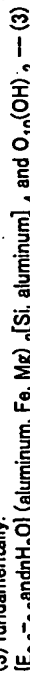
[0024] In this invention, by carrying out acid treatment of the \*\*\*\* treatment object of this vermiculite, a part for a part for the metallic component in a vermiculite, for example, magnesium, iron, and aluminum, etc. are removed, and the particles containing the large amorphous silica layer of cleavability generate.

[0025] The laminated structure of the amorphous silica thin layer in the cleavability amorphous silica particle obtained changes with \*\*\*\* processing means to some extent. Although the thing of drawing 1 and drawing 2 is based on a chemical \*\*\*\* means, drawing 3 is an optical microscope photograph which shows the particle structure perpendicularly seen to the field of an example of the amorphous silica particle by a thermal \*\*\*\* means, and drawing 4 is an electron microscope photograph of the section of this particle. From drawing 3 and drawing 4, it will be understood by what is depended on a thermal \*\*\*\* means that the thickness of an amorphous silica thin layer is a little large.

[0026] [Vermiculite] A 3 octahedron type thing and a 2 octahedron type thing are among the vermiculites used as a raw material, and the former thing is a following formula (2) fundamentally.



The thing of the chemical structure come out of and shown and the latter is a following formula (3) fundamentally.



It has \*\*\*\*. Among the above-mentioned formula, E is the ion between layers and mainly comprises aluminum.

[0027] Although the chemical presentation of a vermiculite is different, of course by an origin etc., when a typical presentation is shown, it is as follows.

35 to 45 % of the weight of SiO<sub>2</sub>, 10 to 20 % of the weight of aluminum, O<sub>3</sub>, 0 to 4 % of the weight of 7 to 30 % of the weight of MgO(s), 5 to 22 % of the weight of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0 to 3 % of the weight of

CaO(s), Na<sub>2</sub>O 0-1 % of the weight, K<sub>2</sub>O 0-10 % of the weight, and TiO<sub>2</sub>, loss on ignition 3 to 25 % of the weight.

[0028] [\*\*\*\* processing] \*\*\*\* processing of a vermiculite is publicly known in itself, and although a publicly known means can perform, a chemical \*\*\*\* means is preferred. It is preferred to carry out by adding hydrogen peroxide and acid to a vermiculite generally. In this case, although hydrogen peroxide serves as a subject of a \*\*\*\* operation, use of acid performs the operation which promotes a \*\*\*\* operation.

[0029] Especially as hydrogen peroxide solution, what is 10 thru/or 65 % of the weight in concentration of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> to 30 thru/or 40 % of the weight is suitable. As acid, mineral acid, such as sulfuric acid, chloride, and nitric acid, is used, and the thing in 20 thru/or 98 % of the weight of the range is suitable for the concentration of acid. As for hydrogen peroxide solution and acid, it is desirable to mix and use it by the weight ratio of 1:100 thru/or 200:100, and it is desirable to be the sum total, to add and to mix hydrogen peroxide solution and acid by 10 thru/or 100 weight sections, to vermiculite raw material 100 weight section. A room temperature is enough as addition mixing.

[0030] The whole expands at the same time it will generate heat, if a vermiculite, hydrogen peroxide solution, and acid are mixed. Although it is good to perform \*\*\*\* processing of a vermiculite 5 thru/or 50 times so that it may become especially 10 thru/or 20 times of the original volume of a vermiculite, in chemical \*\*\*\* processing, there is the feature [grade / of expansion] generally that it is large. Generally the time which the above-mentioned expansion takes is a for [3 thru/or 90 minutes] grade.

[0031] In this invention, \*\*\*\* processing of a vermiculite can also be performed by heating a vermiculite in temperature of 600 thru/or 1000 \*\*. Heating can be performed using the heating furnace of a fixed-bed type, a moving bed type, or a fluidized bed, and cooking time is good for a for [0.5 thru/or 10 minutes] grade to be.

[0032] [Acid treatment] Most for aluminum, such as a part for the metallic component in a vermiculite, for example, magnesium, and iron, etc. are removed, and the particles containing the large amorphous silica layer of cleavability are made to generate in this invention by carrying out acid treatment of the \*\*\*\* treatment object of the vermiculite produced by performing it above. [0033] As acid used for acid treatment, mineral acid, such as sulfuric acid, chloride, and nitric acid, is used, and the quantity of acid is a superfluous quantity to the metallic component in a vermiculite. It is preferred to process by generally contacting an acid aqueous solution and a vermiculite, and since it lets this processing order pass and the \*\*\*\* treatment object of a vermiculite is kept granular, the workability of acid treatment is good. Generally 5 thru/or about 98 % of the weight is suitable for the acid concentration of an acid aqueous solution, and 10 thru/or about 100 \*\* is suitable for acid treatment temperature.

[0034] Acid treatment can be smoothly performed by filling up acid treatment equipment with the \*\*\*\* treatment object of a vermiculite, and circulating through the acid aqueous solution of the above-mentioned concentration and the above-mentioned temperature as the suitable acid treatment method. Generally the content of the metallic component in a treatment object can conclude that acid treatment was completed 5 % or less when becoming especially 2 % or less, and, generally acid treatment time is 3 thru/or about 12 hours.

[0035] The amorphous silica obtained by acid treatment rinses this, dries, calcinates it as occasion demands, and is taken as a product.

[0036] [A product and use] the cleavability amorphous silica layered product particles by this invention, it has the cleavability mentioned above and also a whiteness degree, oil absorption, specific surface area, an aspect ratio, etc., can \*\*\*\*, and can also be used by the particles obtained, and the cleavability by regulation and a crack of the grain size by slight grinding can be adjusted, and various kinds of uses can also be presented.

[0037] The obtained cleavability amorphous silica layered product particles can be used as a combination drug to a paint, ink, or resin as it is, and also can be processed by the surface modifier of other inorganic matter or organicity, and can be used as a combination drug. Especially these auxiliary agents are good to use in 1 thru/or 5 % of the weight of quantity 0.5

thru/ or 10% of the weight per cleavability amorphous silica layered product particles.

[0035]As an inorganic system auxiliary agent, silica particles, such as Aerosil and canal processing Aerosil. Silicates, such as a calcium silicate and a magnesium silicate, calcia, magnesia, Metal hydroxide, such as metallic oxides, such as a flower of zinc, iron oxide, and a titania, Magnesium hydroxide, and aluminum hydroxide. The fixed form particle etc. which comprise permutite and its acid treatment thing, or its metal ion exchange things, such as metallic carbonate, such as calcium carbonate, A type, and P type, can be mentioned, and these auxiliary agents can also be used. [blend thru/ or ]

[0039]As an organic surface modifier, for example Stearic acid, pulmitic acid. The calcium salt of fatty acid, such as lauric acid, and fatty acid, zinc salt, magnesium salt, Metallic soap, such as barium salt, the Silang system coupling agent, an aluminate coupling agent, A surface treatment can be carried out by coating agents, such as various resin (for example, rosin, petroleum resin, etc.) of a titanium system coupling agent, a zirconium system coupling agent, various waxes, un-denaturalizing, or denaturation, and it can be used for the various application as a combination drug.

[0040]Since an amorphous silica thin layer has a silanol group, various kinds of reforming treatment using this is possible for the cleavability amorphous silica layered product particles by this invention. For example, it can dye by various kinds of direct colors, and is useful as a mica gloss bulking agent (pearl essence) of various color tones as shown in the example mentioned later.

[0041]The cleavability amorphous silica layered product particles of this invention can be blended with arbitrary paints, ink or molding resin thru/ or an elastomer, etc. as a bulking agent, pearly luster grant agent, stratified reinforcing agent, and insulation improver, a rust prevention improver, a rheology modifier, etc. Although loadings are different also by a use, generally they are the quantity of per resin-solid-content 100 weight section and 0.1 thru/ or 50 weight sections. The cleavability amorphous silica layered product particles of this invention are useful as fillers, such as a charge of face make up, and a loading material for paper making.

[0042]If this cleavability amorphous silica layered product particle is blended with a paint or resin and distribution or kneading is performed, according to the shearing force which takes for particles in this case, the cleavage to an amorphous silica thin layer will arise, and distribution by the shape of a layer will arise, and. Orientation is carried out in layers with the flow-induced orientation at the time of paint or shaping, and a desirable stratified orientation distribution structure is acquired in respect of various physical properties.

[0043]As a paint, a thermosetting resin coating material, for example, phenol-formaldehyde resin, Franc formaldehyde resins, xylene-formaldehyde resin, Ketone formaldehyde resins, formaldehyde resin, melamine-formaldehyde resin, Alkyd resin, unsaturated polyester resin, an epoxy resin, a bismaleimide resin, Triaryl cyanurate resin, thermosetting acrylics, silicone resin, Oily resin or a thermoplastics paint, for example, a polyvinyl chloride acetate copolymer, a VCM/PVC maleic acid copolymer, a VCM/PVC maleic acid-vinyl acetate copolymer, an acrylic polymer, saturated polyester resin, etc. can be mentioned. Even when these plastic paint is independent, even two or more sorts of combination are used. What consists of resin same also as ink is used.

[0044]As thermoplastics for shaping, for example Low density polyethylene, high density polyethylene, Polypropylene, a poly 1-butene, poly-4-methyl-1-pentene, or ethylene. Polyolefines, such as random or a block copolymer of alpha olefin comradres, such as PIROPREN, 1-butene, and 4-methyl-1-pentene. An ethylene-vinyl acetate copolymer, an ethylene vinyl alcohol copolymer, Ethylene vinyl compound copolymers, such as an ethylene vinyl chloride copolymer, Styrene resin, such as polystyrene, an acrylonitrile styrene copolymer, ABS, and a alpha-methylstyrene styrene copolymer, Polyvinyl chloride, a polyvinylidene chloride, a vinyl chloride vinylidene chloride copolymer, Polyvinyl compounds, such as poly(methyl acrylate) and poly methyl methacrylate, Polyamide, such as nylon 6 and nylon 6-6 and nylon 6-10, Nylon 11, and Nylon 12. One resin of those mixtures, such as thermoplastic polyester, such as polyethylene terephthalate and polybutylene terephthalate, polycarbonate, and polyphenylene oxide, can be mentioned. Of course, an environment-friendly resin-molding article can also be

provided by using biodegradable resin.

[0045]As an elastomer polymer for shaping, for example Nitril butadiene rubber (NBR), A styrene butadiene rubber (SBR), chloroprene rubber (CR), Polybutadiene (BR), polyisoprene (IIB), isobutylene isoprene rubber, it can be with crude rubber, ethylene-propylene rubber (EPR), ethylene propylene diene rubber (EPDM), polyurethane, silicone rubber, fluorocarbon rubber, chlorinated polyethylene, chlorinated polypropylene, soft polyvinylchloride resin, etc. In order to adjust surface hardness, foam (sponge) can be used or a plasticizer or a softener can be blended.

[0046]The following example explains this invention. Unless it mentions specially, % and a part are weight references. Physical properties and valuation methods, such as a cleavability amorphous silica particle, are as follows.

[0047](1) It measured based on apparent-density JIS K-8220.6.8.

[0048](2) It measured based on oil absorption JIS K-5101.19.

[0049](3) Typical particles were chosen from the photograph image acquired with the thickness scanning electron microscope (Hitachi make S-570) of the silica particle, and the thickness of the particle image was measured using the scale.

[0050](4) Based on content JIS M-8855 of a metallic component, the content of aluminum,  $O_3$ ,  $Fe_2O_3$ , CaO,  $MgO$ ,  $Na_2O$ , and  $K_2O$  was measured, and these sum totals were made into the content of a metallic component.

[0051](Example 1) The vermiculite from South Africa is used for a raw material, and how to prepare the cleavability amorphous silica particle by this invention is explained below. If the hydrogen peroxide solution 21g and the sulfuric acid 10g are added to the raw material 100g 35% and it is neglected under a room temperature, the whole will swell with generation of heat gradually. 17 kg of water and the 98% sulfuric acid 330g were added after this end of \*\*\*\*, and it heated at 110 \*\* for 7 hours. Subsequently, it filtered, rinsed and dried and the amorphous silica particle by this invention was obtained. The refractive index of the obtained silica was 1.44, bulk density was 0.23 g/cm<sup>3</sup>, oil absorption values were 110 ml/100 g, and the brightness by Hunter was 92%.

[0052](Example 2) The vermiculite from Zimbabwe was used for the raw material, and \*\*\*\* processing was performed like Example 1. Subsequently, after adding the water 250g and the 98% sulfuric acid 300g to this treatment object and heating at 110 \*\* for 3 hours, it filtered, rinsed and dried and the amorphous silica particle by this invention was obtained. The bulk density of the obtained silica was 0.25 g/cm<sup>3</sup>, oil absorption values were 100 ml/100 g, the content of the metallic component was 0.5%, and the brightness by Hunter was 89%. The thickness of thickness of 0.2-0.7 micrometer and a layered product of the thin layer object of this silica suited to the range of 40-60 micrometers.

[0053](Example 3) In Example 1, except 60% nitric-acid 20g Having used instead of sulfuric acid, \*\*\*\* processing was performed like Example 1, subsequently 12 kg of water and the 60% nitric acid 1150g were added, and it heated at 110 \*\* for 7 hours. Then, it filtered, rinsed and dried and the amorphous silica particle by this invention was obtained. The specific surface area of the obtained silica showed 480-m<sup>2</sup>/g and a big value. Bulk density was 0.26 g/cm<sup>3</sup>, oil absorption values were 90 ml/100 g, and the content of the metallic component was 0.6%.

[0054](Example 4) The hydrogen peroxide solution 21g and the 36% chloride 21g are added to 100 g of vermiculites from Zimbabwe 35%. After having made it Mr. bottom \*\*\*\* of a room temperature, having performed \*\*\*\* processing, adding the water 700g and the 36% chloride 300g subsequently and heating at 110 \*\* for 3 hours, it filtered, rinsed and dried and the amorphous silica particle by this invention was obtained. The content of the metallic component was 1.3%.

[0055]The water 165g was added to 45 g of obtained amorphous silica, and it put into glassware with the bead 67g with a particle diameter [made of nylon ] of 3-4 mm, and shook with the paint shaker for 2 hours. The silica particle in the obtained suspension was opened to traffic in the

sieve of 325mesh, and the thickness of the thin layer was 0.2 micrometer.

[0056](Example 5) At this example, 17 kg of water and the sulfuric acid 330g were added to 100 g of the vermiculite from South Africa calcinated at 800 \*\*, and it heated at 110 \*\* for 7 hours. Subsequently, it rinsed and dried and the amorphous silica particle by this invention was obtained. The bulk density of the obtained silica was  $0.21 \text{ g/cm}^3$ , oil absorption values were 130 ml/100 g, the thickness of the thin layer object was 1-2 micrometers, and the thickness of the layered product was 0.1-0.3 micrometer.

[0057](Comparative example 1) Phlogopite and white mica were used instead of the vermiculite, and the same processing as this invention was performed. It filtered, rinsed and dried, after adding 10 g, the 35% hydrogen peroxide solution 60g, and the sulfuric acid 55g for phlogopite and white mica to the water 200g, respectively and carrying out 16 time processings at 120 \*\*. At the X diffraction of the obtained treatment object, it is \*\*\*\*\* with phlogopite and white mica, respectively.

[0058](Comparative example 2) The acid earth 10g, the 35% hydrogen peroxide solution 60g, and the sulfuric acid 55g were added to the water 200g, and 16 time processings were carried out at 120 \*\*. The output acquired by filtering, rinsing and drying is amorphous materials in an X diffraction, and the \*\*\*\* phenomenon was not specially observed by the particulate structure from an electron microscope photograph image.

[0059](Example 6) Water was made to distribute the output acquired after the rinsing treatment of Example 1, it pulverized by the colloid mill, and step was kept with the particle size of sieve opening of the whole traffic of 325mesh. Subsequently, the filter cake which consists of a scale-like silica particle was added 0.5% in Kansai Paint aqueous acrylic varnish, and the glass plate was made to apply and dry the paste distributed on 1000-3000-rpm conditions using the De Dis per mille by a 100-micrometer film applicator. The obtained coat showed pearly luster.

[0060](Example 7) Water was made to distribute the output acquired in Example 4, it pulverized by the colloid mill, and step was kept with the particle size of sieve opening of the whole traffic of 325mesh. Subsequently, a cake is added 0.5% for Kansai Paint acryl lacquer black from the silica particle of the shape of a scale acquired by filtering, and it distributes at 1000-3000 rpm using the De Dis per mille, and by a 100-micrometer film applicator, it applied to the glass plate and it was dried. Convivance observation of scale-like silica carrying out orientation of the obtained coat, and carrying out was carried out.

[0061](Reference example 1) The output acquired in Example 3 was distributed in water, and suspension was obtained. When 50 mg of Congo Red which is a kind of a direct color was added, it colored purple, and decoloring was not seen even if it repeated rinsing.

[0062]

[Effect of the Invention] In this invention, a vermiculite is given to \*\*\*\* processing and acid treatment. Therefore, it has very big cleavability and it became possible to manufacture a cleavability amorphous silica particle useful as paints, a bulking agent, etc.

This amorphous silica particle can be distributed in a thin form in a resin medium or a covering medium, it excels in covering power, adhesion, a protective effect, barrier property, etc., and there is an advantage that the packing effect it should moreover be satisfied with a small addition thru/or the amount used of a packing effect can be acquired.

---

[Translation done.]

## \* NOTICES \*

JPO and INPIT are not responsible for any  
damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

DESCRIPTION OF DRAWINGS

---

## [Brief Description of the Drawings]

Drawing 1]It is an optical microscope photograph which shows the particulate structure perpendicularly seen to the field of an example of the amorphous silica particle of this invention.

Drawing 2]It is an electron microscope photograph of the section of the particles of drawing 1.

Drawing 3]It is an optical microscope photograph which shows the particulate structure perpendicularly seen to the field of an example of the amorphous silica particle by a thermal \*\*\* means.

Drawing 4]It is an electron microscope photograph of the section of the particles of drawing 3.

---

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-295808 ✓

(43) 公開日 平成9年(1997)11月18日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 1 B 33/18			C 0 1 B 33/18	E
C 0 8 K 3/36	KAH		C 0 8 K 3/36	KAH
C 0 8 L 101/00			C 0 8 L 101/00	

審査請求 未請求 請求項の数9 FD (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平8-134154

(22) 出願日 平成8年(1996)5月2日

(71) 出願人 000193601

水澤化学工業株式会社

東京都中央区日本橋室町4丁目1番21号

(72) 発明者 高橋 範行

東京都中央区日本橋室町四丁目1番21号

水澤化学工業株式会社内

(72) 発明者 鷺尾 雄二

東京都中央区日本橋室町四丁目1番21号

水澤化学工業株式会社内

(72) 発明者 亀山 東剛

東京都中央区日本橋室町四丁目1番21号

水澤化学工業株式会社内

(74) 代理人 弁理士 鈴木 郁男

(54) 【発明の名称】 劈開性非晶質シリカ粒子及びその製法

(57) 【要約】

【課題】 極めて大きな劈開性を有し、顔料及び充填剤等として有用な劈開性非晶質シリカ粒子及びその製法を提供するにある。

【解決手段】 非晶質シリカ薄層の劈開性積層体粒子から成り且つ式(1)

$$C = \frac{d_1}{d_2} \dots (1)$$

式中、 $d_1$  は前記積層体粒子の厚みであり、 $d_2$  はこの積層体粒子を構成する非晶質シリカ薄層の厚みである、で定義される劈開性(C)が2以上であることを特徴とする劈開性非晶質シリカ粒子。

図面代用写真



1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 非晶質シリカ薄層の劈開性積層体粒子から成り且つ式(1)

$$C = \frac{d_1}{d_2} \dots (1)$$

式中、 $d_1$  は前記積層体粒子の厚みであり、 $d_2$  はこの積層体粒子を構成する非晶質シリカ薄層の厚みである、で定義される劈開性(C)が2以上であることを特徴とする劈開性非晶質シリカ粒子。

【請求項2】 85%以上のハンター白色度と真珠状光沢を有する不定形粒子であることを特徴とする請求項1記載の劈開性非晶質シリカ粒子。

【請求項3】 50乃至150mL/100gの吸油量と、200乃至600m<sup>2</sup>/gのBET比表面積と、0.2乃至0.3g/cm<sup>3</sup>の嵩密度を有することを特徴とする請求項1または2記載の劈開性非晶質シリカ粒子。

【請求項4】 非晶質シリカ薄層の厚みが0.001乃至2μmであり、面方向寸法/厚さ方向寸法で定義されるアスペクト比が25以上であることを特徴とする請求項1乃至3の何れかに記載の劈開性非晶質シリカ粒子。

【請求項5】 パーミキュライトを膨積処理し、得られた膨積処理物を金属成分の含有量が5重量%以下になるまで酸処理することを特徴とする劈開性非晶質シリカ粒子の製法。

【請求項6】 パーミキュライトが3八面体型パーミキュライトである請求項5記載の製法。

【請求項7】 パーミキュライトの膨積処理を、パーミキュライトに過酸化水素及び酸を添加することにより行う請求項5または6記載の製法。

【請求項8】 パーミキュライトの膨積処理を、パーミキュライトを600乃至1000℃の温度に加熱することにより行う請求項5または6記載の製法。

【請求項9】 パーミキュライトの膨積処理を、パーミキュライトの元の体積の10乃至30倍となるように行う請求項5乃至8の何れかに記載の製法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は劈開性非晶質シリカ粒子及びその製法に関するもので、より詳細には極めて大きな劈開性を有し、顔料及び充填剤等として有用な劈開性非晶質シリカ粒子及びその製法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 非晶質シリカは、塗料、樹脂成形品、紙、化粧品等の各種の分野において、充填剤として広く使用されている。非晶質シリカには、その製法によって、湿式法非晶質シリカと、乾式法非晶質シリカとに大別され、前者の湿式法非晶質シリカは一般に不定形の粒子形状のものが多く、

2

【0003】 非晶質シリカの定形粒子を製造することも既に知られており、この定形粒子の一般的な製造法は、定形の結晶性ケイ酸塩粒子を合成し、この結晶性ケイ酸塩粒子を、その形を破壊させることなく、酸処理することから成っている。

【0004】 特開昭55-85414号公報には、雲母形状を有する無定形含水シリカが記載されており、特公昭61-29887号公報には、上記無定形含水シリカは、SiO<sub>2</sub>含有量が58%以上の結晶性ケイ酸カルシウムアルカリ水和物を鉱酸と接触させることにより得られることが記載されている。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】 一般に層状ケイ酸と呼ばれる非晶質シリカは、多数知られており、それらは粘土鉱物を酸処理することにより得られるものであり、この非晶質シリカには粘土鉱物中のシリカ四面体層が当然含有されているが、シリカ四面体層同士が強固に結合して、層として独立した挙動を示すものは皆無である。

【0006】 非晶質シリカ中に含まれる層状シリカが劈開性を示し、樹脂媒質或いは被覆媒質中で薄い形で分布させることができれば、被覆力、密着性、保護効果、バリアー性等の点でも、また非晶質シリカの添加量を節約する上でも顕著な利点が奏されることが期待される。

【0007】 従って、本発明の目的は、極めて大きな劈開性を有し、顔料及び充填剤等として有用な劈開性非晶質シリカ粒子及びその製法を提供するにある。本発明の他の目的は、樹脂媒質或いは被覆媒質中で薄い形で分布させることができ、被覆力、密着性、保護効果、バリアー性等に優れ、しかも少ない添加量乃至使用量で満足すべき充填効果を得ることができる劈開性非晶質シリカ粒子及びその製法を提供するにある。

## 【0008】

【課題を解決するための手段】 本発明によれば、非晶質シリカ薄層の劈開性積層体粒子から成り且つ式(1)

$$C = \frac{d_1}{d_2} \dots (1)$$

式中、 $d_1$  は前記積層体粒子の厚みであり、 $d_2$  はこの積層体粒子を構成する非晶質シリカ薄層の厚みである、で定義される劈開性(C)が2以上であることを特徴とする劈開性非晶質シリカ粒子が提供される。

【0009】 本発明によればまた、パーミキュライトを膨積処理し、得られた膨積処理物を金属成分の含有量が5重量%以下になるまで酸処理することを特徴とする劈開性非晶質シリカ粒子の製法が提供される。

## 【0010】

【発明の実施形態】 本発明者らは、パーミキュライトを膨積処理し、得られた膨積処理物を金属成分の含有量が5重量%以下になるまで酸処理すると、劈開性の極めて

大きい非晶質シリカ粒子が得られることを見いだした。

【0011】本発明の非晶質シリカ粒子は、非晶質シリカ薄層の劈開性積層体粒子から成っている。図1は本発明の非晶質シリカ粒子の一例の面に対して垂直方向に見た粒子構造を示す光学顕微鏡写真であり、図2はこの粒子の断面の電子顕微鏡写真である。

【0012】これらの写真によると、本発明の非晶質シリカ粒子においては、非晶質シリカ薄層同士が小さい間隙をおいた状態で多数積層されていると共に、面方向に延びており、これが非晶質シリカ薄層の劈開性を付与していることがわかる。

【0013】本発明の劈開性非晶質シリカ粒子における劈開性(C)は前記式(1)で評価することができる。この劈開性の測定は、非晶質シリカ粒子の断面の走査型電子顕微鏡写真を撮影し、この写真から非晶質シリカ薄層及び積層体の厚みを測定して、 $d_v$ 及び $d_s$ を求める。劈開性(C)の評価は、ばらつきを避けるため、無作為に抽出した10個のサンプルについて行い、その平均値を求めるのがよい。

【0014】このようにして求めた、劈開性(C)は2以上、特に5以上と大きく、本発明の非晶質シリカ粒子は、樹脂媒質や被覆用媒質中で、極めて大面積にしかも層状に分散、分布できることを示している。

【0015】劈開性非晶質シリカ粒子は、一次粒子は扁平な層状であるとしても、二次粒子(積層体粒子)の状態では、不定形である。二次粒子の粒子サイズは、粉碎の程度によっても大きく変動し、一概に規定できないが、一般に面方向の寸法が0.01乃至10mm、特に0.1乃至1mm程度であることが取り扱いの点で有利である。また、厚み方向の寸法も解砕の程度によって相違するが、0.0001乃至5mm、特に0.04乃至0.3mm程度である。

【0016】この積層体粒子における非晶質シリカ薄層の厚みは非常に薄く、一般に0.001乃至2 $\mu$ m、特に0.01乃至1 $\mu$ mの範囲にある。また、非晶質シリカ薄層における面方向寸法/厚さ方向寸法で定義されるアスペクト比が25以上、特に50乃至500と異常に大きい値を示す。

【0017】本発明の劈開性非晶質シリカ粒子のハンター白色度は、用いる原料によっても相違するが、一般に85%以上、特に90%以上であって、白色度に優れているばかりではなく、図1の写真からも明らかなおり、真珠状光沢を有している。この真珠状光沢は、積層された非晶質シリカ薄層の多重反射によるものと思われる。

【0018】また、この劈開性非晶質シリカ粒子は50乃至150mL/100gの吸油量と、200乃至600m<sup>2</sup>/gのBET比表面積とを有する。更に嵩密度は、一般に0.2乃至0.3g/cm<sup>3</sup>の範囲にある。\*

(E<sub>0</sub>... $\sim$ ... $\cdot 4 \sim 5H_2O$ ) (Mg, Fe<sup>3+</sup>, Fe<sup>2+</sup>, Al),

\*これらの値が比較的小さい値にある理由は、非晶質シリカのSi-O-Siの結合が面方向には殆ど切断されていなく、面方向構造が維持されていることに原因があると認められる。嵩密度が比較的大きいという性質は、輸送や貯蔵に有利であるばかりではなく、樹脂や被覆材への配合も容易であって、作業性に優れていることを示している。

【0019】バーミキュライト(vermiculite)は、雲母群鉱物によく似たフィロケイ酸塩であり、ひる石とも呼ばれている。この鉱物がある温度以上に急熱すると、面指数(001)の面に垂直な方向(C軸方向)に著しく延びるのが名前の由来である。

【0020】本発明では、バーミキュライトを先ず膨脹処理し、得られた膨脹処理物を金属成分の含有量が5重量%以下になるまで酸処理することが、劈開性の大きい非晶質シリカ粒子を得るために重要である。

【0021】バーミキュライトとしては、3八面体型と2八面体型の2種類があり、何れの原料も使用できるが、劈開性の点では、3八面体型バーミキュライトが好適である。

【0022】バーミキュライトの膨脹処理はそれ自体公知の手段、例えば化学的膨脹手段或いは熱的膨脹手段等によって行うことができる。バーミキュライトに過酸化水素及び酸を添加することにより行うのが好ましい。また、バーミキュライトの膨脹処理を、バーミキュライトを600乃至1000℃の温度に加熱することにより行うこともできる。

【0023】バーミキュライトの膨脹処理を、バーミキュライトの元の体積の5乃至50倍、特に1.0乃至2.0倍となるように行うのがよい。

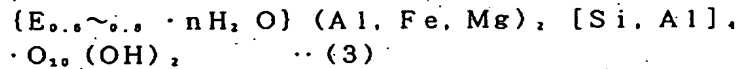
【0024】本発明では、このバーミキュライトの膨脹処理物を酸処理することにより、バーミキュライト中の金属成分、例えばマグネシウム分、鉄分、アルミニウム分等が除去され、劈開性の大きい非晶質シリカ層を含む粒子が生成するわけである。

【0025】得られる劈開性非晶質シリカ粒子における非晶質シリカ薄層の積層構造は、膨脹処理手段によってある程度変化する。図1及び図2のものは化学的膨脹手段によるものであるが、図3は熱的膨脹手段による非晶質シリカ粒子の一例の面に対して垂直方向に見た粒子構造を示す光学顕微鏡写真であり、図4はこの粒子の断面の電子顕微鏡写真である。図3及び図4から、熱的膨脹手段によるものでは、非晶質シリカ薄層の厚みがやや大きくなっていることが了解されよう。

【0026】[バーミキュライト]原料として使用するバーミキュライトには、3八面体型のものと、2八面体型のものとがあり、前者のものは、基本的に下記式(2)



で示される化学構造及び後者のものは、基本的な下記式\* \* (3)



の化学構造を有している。上記式中、Eは層間イオンであって、主としてアルミより成る。

【0027】パーミキュライトの化学的組成は、産地等によっても勿論相違するが、代表的な組成を示すと次の通りである。

SiO <sub>2</sub>	35~45重量%
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10~20重量%
MgO	7~30重量%
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5~22重量%
CaO	0~3重量%
Na <sub>2</sub> O	0~1重量%
K <sub>2</sub> O	0~10重量%
TiO <sub>2</sub>	0~4重量%
灼熱減量	3~25重量%

【0028】[膨積処理] パーミキュライトの膨積処理はそれ自体公知のものであり、公知の手段で行うことができるが、化学的膨積手段が好適である。一般に、パーミキュライトに過酸化水素及び酸を添加することにより行うのが好ましい。この場合、膨積作用の主体となるのは、過酸化水素であるが、酸の使用は膨積作用を促進する作用を行う。

【0029】過酸化水素水としては、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>の濃度が10乃至65重量%、特に30乃至40重量%にあるものが適当である。酸としては、硫酸、塩酸、硝酸等の鉱酸類が使用され、酸の濃度は20乃至98重量%の範囲にあるものが適当である。過酸化水素水と酸とは、1:100乃至200:100の重量比で混合して使用するのが望ましく、パーミキュライト原料100重量部に対して、過酸化水素水と酸とを、合計で、10乃至100重量部で添加、混合するのが望ましい。添加混合は、室温で十分である。

【0030】パーミキュライトと過酸化水素水及び酸とを混合すると、発熱すると同時に、全体が膨張する。パーミキュライトの膨積処理は、パーミキュライトの元の体積の5乃至50倍、特に10乃至20倍となるように行うのがよいが、化学的膨積処理では、膨張の程度が一般に大きいという特徴がある。上記の膨張に要する時間は、一般に3乃至90分間程度である。

【0031】また、本発明では、パーミキュライトの膨積処理を、パーミキュライトを600乃至1000℃の温度に加熱することにより行うこともできる。加熱は、固定床式、移動床式、或いは流動床式の加熱炉を用いて行うことができ、加熱時間は0.5乃至10分間程度あるのがよい。

【0032】[酸処理] 本発明では、上記のようにして得られたパーミキュライトの膨積処理物を、酸処理する

ことにより、パーミキュライト中の金属成分、例えばマグネシウム分、鉄分、アルミニウム分等の大部分を除去し、劈開性の大きい非晶質シリカ層を含む粒子を生成させる。

【0033】酸処理に使用する酸としては、硫酸、塩酸、硝酸等の鉱酸類が使用され、酸の量はパーミキュライト中の金属成分に対して過剰な量である。一般に酸水溶液とパーミキュライトとを接触させて処理を行うのが好ましく、この処理の前後を通して、パーミキュライトの膨積処理物が粒状に保たれるので、酸処理の作業性は良好である。酸水溶液の酸濃度は、一般に5乃至98重量%程度が適当であり、酸処理温度は、10乃至100℃程度が適当である。

【0034】好適な酸処理方法として、パーミキュライトの膨積処理物を酸処理装置に充填し、上記濃度及び上記温度の酸水溶液を循環することにより、酸処理を円滑に行うことができる。一般に処理物中の金属成分の含有量が、5%以下、特に2%以下となれば、酸処理が完結したと見ることができ、酸処理時間は、一般に3乃至12時間程度である。

【0035】酸処理により得られる非晶質シリカは、これを水洗し、乾燥し、必要により焼成して製品とする。

【0036】[製品及び用途] 本発明による劈開性非晶質シリカ積層体粒子は、前述した劈開性、更には白色度、吸油量、比表面積、アスペクト比等を有するものであればよく、得られたままの粒子で使用することもでき、また、軽度の粉砕による粒子サイズの調節や解砕による劈開性の調節を行って、各種の用途に供することもできる。

【0037】得られた劈開性非晶質シリカ積層体粒子は、そのまま塗料、インク或いは樹脂に対する配合剤として使用し得るほか、他の無機或いは有機の表面改質剤で処理して配合剤とすることができる。これらの助剤は、劈開性非晶質シリカ積層体粒子当たり0.5乃至10重量%、特に1乃至5重量%の量で用いるのがよい。

【0038】無機系助剤としては、エアロジル、疎水処理エアロジル等の微粒子シリカ、ケイ酸カルシウム、ケイ酸マグネシウム等のケイ酸塩、カルシア、マグネシア、亜鉛華、酸化鉄、チタニア等の金属酸化物、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム等の金属水酸化物、炭酸カルシウム等の金属炭酸塩、A型、P型等の合成ゼオライト及びその酸処理物又はその金属イオン交換物から成る定形粒子等を挙げることができ、これらの助剤をブレンド乃至マブシして使用することもできる。

【0039】また、有機の表面改質剤としては、例えばステアリン酸、パルミチン酸、ラウリン酸等の脂肪酸、

脂肪酸のカルシウム塩、亜鉛塩、マグネシウム塩、バリウム塩等の金属石鹸、シラン系カップリング剤、アルミニウム系カップリング剤、チタン系カップリング剤、ジルコニウム系カップリング剤、各種ワックス類、未変性乃至変性の各種樹脂（例えばロジン、石油樹脂等）等のコーティング剤で表面処理して、配合剤としての各種用途に使用することができる。

【0040】更に、本発明による劈開性非晶質シリカ積層体粒子は、非晶質シリカ薄層がシラノール基を有するため、これを利用した各種の改質処理が可能である。例えば後述する例に示すとおり、各種の直接染料で染色可能であり、各種色調の雲母光沢充填剤（パールエッセンス）として有用である。

【0041】本発明の劈開性非晶質シリカ積層体粒子は、任意の塗料、インク或いは成形用樹脂乃至エラストマー等に、充填剤、真珠光沢付与剤、層状補強剤、絶縁性向上剤、防錆性向上剤、レオロジー改質剤等として配合可能である。配合量は、用途によっても相違するが、一般に樹脂固形分100重量部当たり、0.1乃至50重量部の量である。更に、本発明の劈開性非晶質シリカ積層体粒子はメイクアップ化粧料等の填剤として、また製紙用填料として有用である。

【0042】この劈開性非晶質シリカ積層体粒子を塗料或いは樹脂等に配合し、分散或いは混練等を行うと、この際粒子にかかる剪断力により、非晶質シリカ薄層への劈開が生じて、層状での分散が生じると共に、塗装時或いは成形時の流動配向により層状に配向して、諸物性の点で望ましい層状の配向分布構造が得られる。

【0043】塗料としては、熱硬化性樹脂塗料、例えば、フェノールホルムアルデヒド樹脂、フラーホルムアルデヒド樹脂、キシレンホルムアルデヒド樹脂、ケトンホルムアルデヒド樹脂、尿素ホルムアルデヒド樹脂、メラミンホルムアルデヒド樹脂、アルキド樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、ビスマレイミド樹脂、トリアリルシアメレート樹脂、熱硬化性アクリル樹脂、シリコン樹脂、油性樹脂、或は熱可塑性樹脂塗料、例えば、塩化ビニル酢酸ビニル共重合体、塩化ビニルマレイン酸共重合体、塩化ビニルマレイン酸酢酸ビニル共重合体、アクリル重合体、飽和ポリエステル樹脂等を挙げることができる。これらの樹脂塗料は単独でも2種以上の組合せでも使用される。インクとしても同様の樹脂からなるものが使用される。

【0044】成形用の熱可塑性樹脂としては、例えば低密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ1-ブテン、ポリ4-メチル-1-ペンテンあるいはエチレン、ビロピレン、1-ブテン、4-メチル-1-ペンテン等の $\alpha$ -オレフィン同志のランダムあるいはブロック共重合体等のポリオレフィン、エチレン・酢酸ビニル共重合体、エチレン・ビニルアルコール共重合体、エチレン・塩化ビニル共重合体等のエチレン・ビ

ニル化合物共重合体、ポリスチレン、アクリロニトリル・スチレン共重合体、ABS、 $\alpha$ -メチルスチレン・スチレン共重合体等のスチレン系樹脂、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、塩化ビニル・塩化ビニリデン共重合体、ポリアクリル酸メチル、ポリメタクリル酸メチル等のポリビニル化合物、ナイロン6、ナイロン6-6、ナイロン6-10、ナイロン11、ナイロン12等のポリアミド、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート等の熱可塑性ポリエステル、ポリカーボネート、ポリフェニレンオキサイド等あるいはそれらの混合物のいずれかの樹脂を挙げることができる。勿論、生分解性樹脂を用いることにより、環境に優しい樹脂成形品を提供することもできる。

【0045】成形用のエラストマー重合体としては、例えばニトリルブタジエンゴム（NBR）、スチレンブタジエンゴム（SBR）、クロロプレンゴム（CR）、ポリブタジエン（BR）、ポリイソブレン（IIB）、ブチルゴム、天然ゴム、エチレンプロピレンゴム（EPR）、エチレンプロピレンジエンゴム（EPDM）、ポリウレタン、シリコンゴム、フッ素ゴム、塩素化ポリエチレン、塩素化ポリプロピレン、軟質塩化ビニル樹脂等をもちいることができる。表面硬度を調節するために、発泡体（スポンジ）を使用したり、可塑剤或いは軟化剤を配合することができる。

【0046】

【実施例】本発明を次の例で説明する。特記しない限り%及び部は重量基準である。なお、劈開性非晶質シリカ粒子等の物性及び評価方法は以下の通りである。

【0047】（1）見掛密度

JIS K-6220、6.8に準拠して測定した。

【0048】（2）吸油量

JIS K-5101、19に準拠して測定した。

【0049】（3）シリカ粒子の厚み

走査型電子顕微鏡（日立製S-570）で得られた写真像から、代表的な粒子を選んで、スケールを用いて粒子像の厚みを測定した。

【0050】（4）金属成分の含有量

JIS M-8855に準拠してAl、O、Fe、O、CaO、MgO、Na、OおよびK、Oの含有量を測定し、これらの合計を金属成分の含有量とした。

【0051】（実施例1）南ア産バーミキュライトを原料に用いて、本発明による劈開性非晶質シリカ粒子を調製する方法について以下に説明する。原料100gに35%過酸化水素水21gと硫酸10gを加え、室温下に放置すると徐々に発熱を伴って全体が膨潤する。この膨脹終了後、水17kgと98%硫酸330gを加え、110℃で7時間加熱した。次いで、ろ過、水洗、乾燥して本発明による非晶質シリカ粒子を得た。得られたシリカの屈折率は1.44で、嵩密度は0.23g/cm<sup>3</sup>で、吸油価は110ml/100gで、ハンター白色度

は92%であった。

【0052】(実施例2) ジンバブエ産パーミキュライトを原料に用いて実施例1と同様に膨積処理を行なった。次いでこの処理物に、水250gと98%硫酸300gを加え、110℃で3時間加熱した後、ろ過、水洗、乾燥して本発明による非晶質シリカ粒子を得た。得られたシリカの高密度は0.25g/cm<sup>3</sup>で、吸油価は100ml/100gで、金属成分の含有量は、0.5%で、ハンター白色度は89%であった。またこのシリカの薄層体の厚みは0.2~0.7μm、積層体の厚みは40~60μmの範囲にあった。

【0053】(実施例3) 実施例1において、硫酸の代わりに60%硝酸20g用いた以外は実施例1と同様にして膨積処理を行ない、次いで水12kgと60%硝酸1150gを加え、110℃で7時間加熱した。その後、ろ過、水洗、乾燥して本発明による非晶質シリカ粒子を得た。得られたシリカの比表面積は480m<sup>2</sup>/gと大きな値を示した。また高密度は0.26g/cm<sup>3</sup>で、吸油価は90ml/100gで、金属成分の含有量は0.6%であった。

【0054】(実施例4) ジンバブエ産パーミキュライト100gに35%過酸化水素水21gと36%塩酸21gを加え、室温下に同様にして膨積処理を行ない、次いで水700gと36%塩酸300gを加え、110℃で3時間加熱した後、ろ過、水洗、乾燥して、本発明による非晶質シリカ粒子を得た。金属成分の含有量は、1.3%であった。

【0055】得られた非晶質シリカ45gに水165gを加え、ナイロン製の粒径3~4mmのビーズ67gと共にガラス容器に入れ、ペイントシェーカーで2時間振とうした。得られた懸濁液中のシリカ粒子は325meshの篩いを全通し、薄層の厚みは0.2μmであった。

【0056】(実施例5) 本実施例では、800℃で焼成した南ア産パーミキュライトの100gに、水17kgと硫酸330gを加え、110℃で7時間加熱した。次いで、水洗、乾燥し、本発明による非晶質シリカ粒子を得た。尚、得られたシリカの高密度は0.21g/cm<sup>3</sup>で、吸油価は130ml/100gで、薄層体の厚みは1~2μmで、積層体の厚みは0.1~0.3μmであった。

【0057】(比較例1) パーミキュライトの代わりに金雲母及び白雲母を用いて、本発明と同様の処理を行なった。水200gに金雲母及び白雲母をそれぞれ10g、35%過酸化水素水60gと硫酸55gを加え、120℃で16時間処理した後、ろ過、水洗、乾燥した。得られた処理物のX線回折ではそれぞれ金雲母及び白雲母のままであった。

【0058】(比較例2) 水200gに酸性白土10g、35%過酸化水素水60gと硫酸55gを加え、120℃で16時間処理した。ろ過、水洗、乾燥して得られた生成物はX線回折では非晶質物質で、電子顕微鏡写真像からは、その粒子構造に別段、膨積現象は観察されなかった。

【0059】(実施例6) 実施例1の水洗処理後に得られた生成物を水に分散させ、コロイドミルで微粉砕し325meshの篩い全通の粒度にそろえた。次いで鱗片状のシリカ微粒子からなる濾過ケーキを関西ペイント製水性アクリルニスに0.5%添加し、ディスパーミルを用いて1000~3000rpmの条件で分散させたペーストを、ガラス板に100μmフィルムアプリータで塗布して乾燥させた。得られた塗膜は、真珠光沢を示した。

【0060】(実施例7) 実施例4で得られた生成物を水に分散させ、コロイドミルで微粉砕し325meshの篩い全通の粒度にそろえた。次いで濾過して得られた鱗片状のシリカ微粒子からケーキを関西ペイント製アクリルラッカーブラックに0.5%添加し、ディスパーミルを用いて1000~3000rpmで分散し、ガラス板に100μmフィルムアプリータで塗布して乾燥させた。得られた塗膜は、鱗片状のシリカが配向してしていることが顕微鏡観察された。

【0061】(参考例1) 実施例3で得られた生成物を水に分散し、懸濁液を得た。直接染料の一種であるコンゴレッド50mgを加えたところ、紫色に着色し、水洗を繰り返しても色落ちは見られなかった。

【0062】

【発明の効果】 本発明によれば、パーミキュライトを膨積処理及び酸処理に付することにより、極めて大きな劈開性を有し、顔料及び充填剤等として有用な劈開性非晶質シリカ粒子を製造することが可能となった。この非晶質シリカ粒子は、樹脂媒質或いは被覆媒質中で薄い形で分布させることができ、被覆力、密着性、保護効果、バリアー性等に優れ、しかも少ない添加量乃至使用量で満足すべき充填効果を得ることができるという利点がある。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の非晶質シリカ粒子の一例の面に対して垂直方向に見た粒子構造を示す光学顕微鏡写真である。

【図2】 図1の粒子の断面の電子顕微鏡写真である。

【図3】 熱的膨積手段による非晶質シリカ粒子の一例の面に対して垂直方向に見た粒子構造を示す光学顕微鏡写真である。

【図4】 図3の粒子の断面の電子顕微鏡写真である。

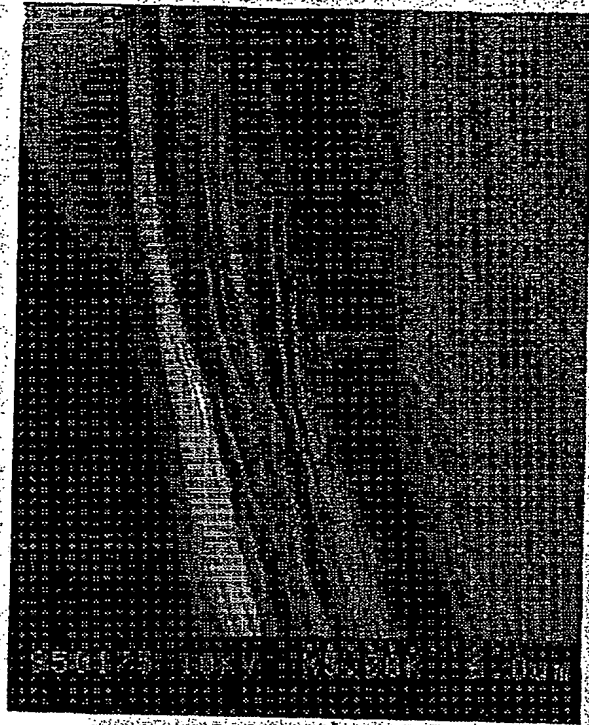
【図1】

図面代用写真



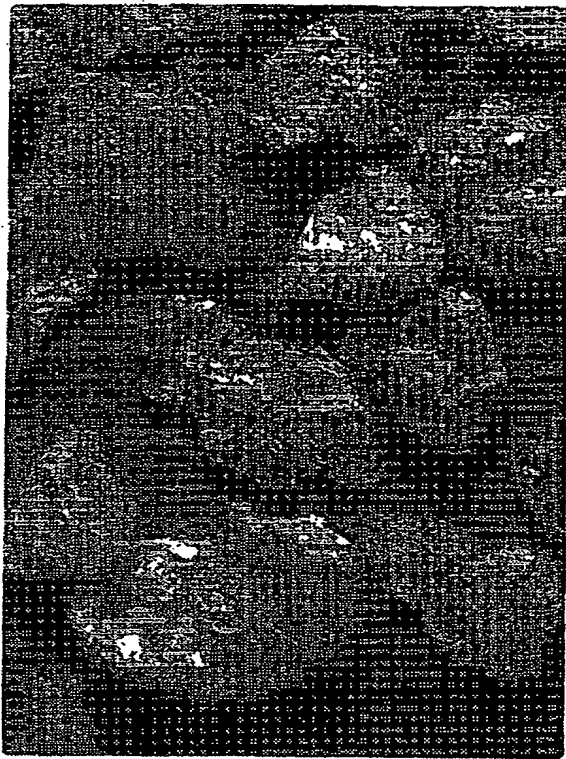
【図2】

図面代用写真



【図3】

図面代用写真



【図4】

図面代用写真

